



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 42 18 657 C 2

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 03 C 17/25  
C 03 C 17/00

②① Aktenzeichen: P 42 18 657.9-45  
②② Anmeldetag: 5. 6. 1992  
④③ Offenlegungstag: 10. 12. 1992  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 31. 10. 2001

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③⑩ Unionspriorität:  
P 3-159955 05. 06. 1991 JP  
⑦③ Patentinhaber:  
Nissan Motor Co., Ltd., Yokohama, Kanagawa, JP  
⑦④ Vertreter:  
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,  
80538 München

⑦② Erfinder:  
Uemura, Ryuzo, Miura, Kanagawa, JP; Nishide,  
Toshikazu, Sagamihara, Kanagawa, JP; Nakamura,  
Ichiro, Yokosuka, Kanagawa, JP  
⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
DE 37 19 339 A1  
US 49 97 684  
US 49 83 459  
JP 10 68 477 A, in Derwent-Abstract,  
No. 89-120480/16;

⑤④ Verfahren zum Bilden eines wasserabweisenden Metalloxidfilms auf einem Glassubstrat

⑤⑦ Verfahren zum Bilden eines wasserabweisenden Metalloxidfilms auf einem Glassubstrat, bei dem zunächst eine Lösung durch Mischen von mindestens einem Alkoxid oder Acetylacetonat eines Metalls, ausgewählt aus Si, Ti, Al, Zr, W, Ce, Sn und Y, als Metalloxidvorläuferverbindung mit einem organischen Lösungsmittel hergestellt wird, diese Lösung mit 50 bis 400 Mol% Wasser, bezogen auf die Metalloxidvorläuferverbindung, einer hydrolytischen Polykondensation unterworfen wird, wobei ein zugesetzter Katalysator aus anorganischen oder organischen Säuren dazu dient, die Geschwindigkeit der Hydrolyse und Polykondensation der mindestens einen Metalloxidvorläuferverbindung zu erhöhen, dadurch gekennzeichnet, daß zu dem erhaltenen Sol eine Fluoralkylsilanverbindung in einer Menge von mehr als 0,30 Mol% und weniger als 3,0 Mol% der mindestens einen Metalloxidvorläuferverbindung oder eine Alkylsilanverbindung in einer Menge von mehr als 4,0 Mol% und weniger als 20 Mol% der mindestens einen Metalloxidvorläuferverbindung zugegeben wird, wobei die Konzentration der mindestens einen Metalloxidvorläuferverbindung in dem aufzubringenden Sol zwischen 0,005 und 3,0 Mol% eingestellt wird, das Sol auf ein Glassubstrat aufgebracht wird, aus dem Solfilm durch Trocknen ein Gelfilm gebildet wird, und aus dem Gelfilm durch Erwärmen auf eine Temperatur von mindestens 100°C ein wasserabweisender Metalloxidfilm gebildet wird.

DE 42 18 657 C 2

DE 42 18 657 C 2

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bilden eines wasserabweisenden Metalloxidfilms auf einem Glassubstrat.
- 5 [0002] Das Beschichten der Oberfläche einer Glasplatte mit einem harten und abriebfesten Film eines Metalloxids, wie etwa Siliciumoxid, ist bekannt. Der Metalloxidfilm kann z. B. durch ein Sol-Gel-Verfahren unter Verwendung einer Lösung einer organischen Metallverbindung, wie eines Metallalkoxids oder -acetylacetonats, gebildet werden. Wenn die filmüberzogene Glasplatte z. B. als Fahrzeugfensterglas verwendet wird, ist es erwünscht, daß der Film wasserabweisend ist.
- 10 [0003] Die JP-A-64-68477 offenbart ein Verfahren zum Bilden eines wasserabweisenden Metalloxidfilms auf einem Stahlblech. In diesem Verfahren werden zuerst mindestens 0,005 Gew.-% mindestens einer organischen Metallverbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einfachen Alkoxiden, die keine anderen organischen Gruppen als Alkoxygruppen enthalten, Monomethylalkoxiden und Acetylacetonaten von Al, Zr, Ti, Si, W, Ce, Sn und Y, und Fluoralkylsilan in einer Menge von 0,005–0,30 Mol% der organischen Metallverbindung in einer Alkohollösung gelöst. Anschließend wird das Blech mit der Lösung überzogen. Dann wird das beschichtete Blech auf eine Temperatur von 100°C oder darüber erwärmt, wodurch ein Metalloxidfilm gebildet wird, der wasserabweisend ist. Dieses Verfahren hat jedoch den folgenden Nachteil.
- 15 [0004] Wenn dieses Verfahren angewandt wird, um einen Metalloxidfilm auf einer Glasplatte zu bilden, bleibt die wasserabweisende Eigenschaft dieses Films im Freien nur kurze Zeit erhalten, d. h. der Film ist nicht witterungsbeständig, da Alkalimetallionen aus der Glasplatte ausgewaschen werden.
- 20 [0005] Die JP-A-1-126244 offenbart ein Verfahren zum Bilden eines wasserabweisenden Films auf einer Glasplatte. In diesem Verfahren, welches eine Tauchbeschichtung verwendet, wird zunächst die Glasplatte in eine Lösung, die aus Polydimethylsiloxan und einem Kohlenwasserstoff, der bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt, besteht, eingetaucht. Anschließend wird die Glasplatte herausgezogen und 10–30 Minuten lang auf eine Temperatur im Bereich von 250–300°C erwärmt, wodurch ein wasserabweisender Film auf der Glasplatte gebildet wird. Dieses Verfahren hat jedoch den folgenden Nachteil.
- 25 [0006] Die wasserabweisende Eigenschaft dieses Films wird im Freien in relativ kurzer Zeit beeinträchtigt, d. h. die Witterungsbeständigkeit des Films ist unzureichend, da die Dicke des Films zu gering ist.
- [0007] Die Veröffentlichung "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes", Noyes Publications (1988) beschreibt ein Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Metalloxidfilmen auf Glassubstraten. Dazu werden Metallverbindungen, wie z. B. Alkoxide von Si, Al oder Ti, in alkoholischen Lösungen verwendet, die durch Hydrolyse und Polykondensation in die entsprechenden Metalloxide umgewandelt werden.
- 30 [0008] Die DE-A-37 19 339 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Glases mit erhöhter Bruchfestigkeit. Dazu wird eine Zusammensetzung auf dem Glas aufgebracht, erhalten durch Hydrolyse und Polykondensation von Verbindungen mindestens eines Elements aus der Gruppe Si, Al, Ti und Zr in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel. Die erhaltene Beschichtung wird dann thermisch verdichtet.
- 35 [0009] Die Veröffentlichungen US-A-4997684 und US-A-4983459 beschreiben die Verwendung von Fluoralkylsilanen als Beschichtungsmittel zur Herstellung wasserabweisender Glasoberflächen.
- [0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zum Bilden eines wasserabweisenden Metalloxidfilms auf einem Glassubstrat bereitzustellen, der eine dauerhafte wasserabweisende Eigenschaft im Freien hat, d. h. der witterungsbeständig ist.
- 40 [0011] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren zum Bilden eines wasserabweisenden Metalloxidfilms auf einem Glassubstrat gelöst, bei dem zunächst eine Lösung durch Mischen von
- 45 – mindestens einem Alkoxid oder Acetylacetonat eines Metalls, ausgewählt aus Si, Ti, Al, Zr, W, Ce, Sn und Y, als Metalloxidvorläuferverbindung mit
- einem organischen Lösungsmittel
- hergestellt wird,
- 50 diese Lösung mit 50 bis 400 Mol% Wasser, bezogen auf die Metalloxidvorläuferverbindung, einer hydrolytischen Polykondensation unterworfen wird, wobei ein zugesetzter Katalysator aus anorganischen oder organischen Säuren dazu dient, die Geschwindigkeit der Hydrolyse und Polykondensation der mindestens einen Metalloxidvorläuferverbindung zu erhöhen, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß zu dem erhaltenen Sol
- 55 – eine Fluoralkylsilanverbindung in einer Menge von mehr als 0,30 Mol% und weniger als 3,0 Mol% der mindestens einen Metalloxidvorläuferverbindung oder
- eine Alkylsilanverbindung in einer Menge von mehr als 4,0 Mol% und weniger als 20 Mol% der mindestens einen Metalloxidvorläuferverbindung zugegeben wird,
- 60 wobei die Konzentration der mindestens einen Metalloxidvorläuferverbindung in dem aufzubringenden Sol zwischen 0,005 und 3,0 Mol% eingestellt wird,
- das Sol auf ein Glassubstrat aufgebracht wird,
- aus dem Solfilm durch Trocknen ein Gelfilm gebildet wird, und
- aus dem Gelfilm durch Erwärmen auf eine Temperatur von mindestens 100°C ein wasserabweisender Metalloxidfilm gebildet wird.
- 65 [0012] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Bilden eines wasserabweisenden Metalloxidfilms auf einem Glassubstrat bereitgestellt. In diesem Verfahren wird zunächst ein Metallalkoxid mit einem organischen Lösungsmittel gemischt. Dann werden Wasser und ein Katalysator zu der Lösung gegeben. Anschließend wird die Lösung

auf eine erste vorbestimmte Temperatur erwärmt, um die Hydrolyse und die Polykondensation des Alkoxids zu beschleunigen, wodurch ein Sol gebildet wird, das als Bindemittel des wasserabweisenden Mittels dient. Anschließend wird das wasserabweisende Mittel, d. h. ein Fluoralkylsilan oder ein Alkylsilan, zu dem Bindemittel gegeben, wodurch eine Überzugslösung gebildet wird. Anschließend wird die Überzugslösung unter Anwendung eines geeigneten Beschichtungsverfahrens auf einem Glassubstrat aufgebracht. Der gebildete Solfilm wird dann durch Trocknen in einen Gelfilm überführt, der dann durch Erwärmen auf eine Temperatur von mindestens 100°C in einen dichten und harten Metalloxidfilm überführt wird, der aufgrund der Verwendung von Fluoralkylsilan oder Alkylsilan wasserabweisend ist.

[0013] Die allgemeine Formel für ein Metallalkoxid ist  $M(OR)_n$ , worin "M" und "R" ein Metall und eine Alkylgruppe bedeuten. Bevorzugte Metalle sind Si, Ti, Al, Zr, W, Ce, Sn und Y, so daß ein durchsichtiger Oxidfilm erhalten werden kann. Ein Alkalimetall und ein Erdalkalimetall sind jedoch nicht als Metall geeignet. Ein Metallacetylacetonat kann das Metallalkoxid ersetzen. Das Metallalkoxid kann entweder ein einfaches Alkoxid sein, das keine organischen Gruppen außer Alkoxygruppen enthält, wie etwa Methoxid, Ethoxid, Isopropoxid oder Butoxid, oder ein Alkylalkoxid, das mindestens eine Alkylgruppe neben der Alkoxygruppe enthält, wie etwa ein Monomethylalkoxid oder ein Monoethylalkoxid. Als Monomethylalkoxid wird gewöhnlich Monomethylmethoxid, Monomethylethoxid, Monomethylisopropoxid oder Monomethyl-n-butoxid verwendet. Als Metallacetylacetonat wird gewöhnlich Zirkoniumacetylacetonat, Titanacetylacetonat oder Yttriumacetylacetonat verwendet. Wahlweise kann durch das Verwenden einer gemischten Lösung eines Alkoxids oder Acetylacetonats des einen Metalls und eines Alkoxids oder Acetylacetonats des anderen Metalls ein Film aus einem gemischten Oxid aus zwei Metallarten gebildet werden.

[0014] In der Überzugslösung wird die Konzentration des Metallalkoxids so eingestellt, daß sie im Bereich von 0,005–3,0 Mol/l liegt. Wenn die Konzentration oberhalb von 3,0 Mol/l liegt, wird die Lebensdauer der Überzugslösung, d. h. der Zeitraum, in dem sie verwendet werden kann, verkürzt. Deshalb kann sie nicht für lange Zeit gelagert werden. Ferner wird die Lösung zu viskos und folglich wird der Oxidfilm zu dick. Unter diesen Umständen neigt der Oxidfilm dazu, Risse zu bilden oder von dem Glassubstrat abzublättern. Wenn die Konzentration unterhalb von 0,005 Mol/l liegt, wird der Oxidfilm zu dünn. Folglich ist es nötig, das Glassubstrat mehrere Male mit der Überzugslösung zu beschichten. Dies erhöht die Produktionskosten.

[0015] Wahlweise kann ein Ligand mit dem Metalloxid vermischt werden, um die Hydrolysegeschwindigkeit des Metallalkoxids einzustellen. Als Ligand wird bevorzugt ein Diketon, wie Acetylaceton, ein Alkoholether, wie etwa Ethylcellulose, oder ein Glykol, wie etwa Ethylenglykol, Hexylenglykol, 2,3-Butandiol, 1,2-Propandiol oder 2-Methyl-1,2-propandiol, verwendet.

[0016] Das Fluoralkylsilan wird in einer Menge von mehr als 0,30 Mol% und weniger als 3,0 Mol% des Metallalkoxids zugegeben. Wenn die Menge nicht mehr als 0,30 Mol% beträgt, ist der Metalloxidfilm nicht ausreichend wasserabweisend. Wenn die Menge nicht weniger als 3,0 Mol% beträgt, hat der Metalloxidfilm eine weiße Farbe.

[0017] Das Alkylsilan wird in einer Menge von mehr als 4,0 Mol% und weniger als 20 Mol% des Metallalkoxids zugegeben. Wenn die Menge nicht mehr als 4,0 Mol% beträgt, ist der Metalloxidfilm nicht ausreichend wasserabweisend. Wenn die Menge nicht weniger als 20 Mol% beträgt, neigt die Überzugslösung dazu, sich beim Beschichten zusammenzuziehen. Unter diesen Umständen ist es schwierig, einen einheitlichen Oxidfilm auf dem Glassubstrat zu bilden.

[0018] Als Fluoralkylsilan werden gewöhnlich z. B.

$CF_3CH_2CH_2Si(Me)_3$ ,  $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$ ,  $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCl_3$ ,  $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OMe)_3$ ,  $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$ ,  $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OMe)_3$ ,  $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiMeCl_2$  oder  $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiMe(OMe)_2$  verwendet.

[0019] Als Alkylsilan werden gewöhnlich z. B.  $SiC_6H_{15}Cl$

$SiC_3H_8Cl_2$ ,  $SiC_4H_9Cl_3$ ,  $SiC_4H_{10}Cl_2$ ,  $SiC_{12}H_{10}Cl_2$ ,  $SiC_{16}H_{20}O_2$ ,  $SiC_{14}H_{16}O_2$ ,  $SiC_9H_{22}O_3$ ,  $SiC_7H_{18}O_3$ ,  $SiC_4H_{12}O_3$ ,  $SiC_{13}H_{13}Cl$ ,  $SiC_7H_8Cl_2$ ,  $SiC_{20}H_{43}Cl$ ,  $SiC_{19}H_{40}Cl$ ,  $SiC_{21}H_{46}O_2$ ,  $SiC_{18}H_{37}Cl_3$ ,  $SiC_{24}H_{52}O_3$ ,  $SiC_{21}H_{46}O_3$ ,  $SiC_6H_{15}Cl_3$ ,  $SiC_{12}H_{20}O_3$ ,  $SiC_9H_{14}O_3$ ,  $SiC_{18}H_{15}Cl$  oder  $SiC_9H_{21}Cl$  verwendet.

[0020] Als organisches Lösungsmittel, welches dazu dient, das Metallalkoxid und das wasserabweisende Mittel einheitlich darin zu dispergieren, wird bevorzugt ein niedriger Alkohol, wie etwa Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, verwendet. Es kann jedoch auch ein aromatischer Kohlenwasserstoff, wie etwa Toluol oder Xylol, verwendet werden.

[0021] In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Wasser zugesetzt, um das Metallalkoxid zu hydrolysieren. Die Menge an Wasser wird so eingestellt, daß sie im Bereich von 50–400 Mol% des Metallalkoxids liegt. Wenn die Menge mehr als 400 Mol% beträgt, wird die Lebensdauer der Überzugslösung verkürzt, wodurch es nicht möglich ist, daß sie über einen längeren Zeitraum gelagert werden kann. Wenn die Menge weniger als 50 Mol% beträgt, neigt die Überzugslösung dazu, sich auf dem Glassubstrat zusammenzuziehen, oder der Oxidfilm neigt dazu, von dem Glassubstrat abzublättern.

[0022] Als Katalysator, der dazu dient, die Hydrolyse des Metallalkoxids zu beschleunigen, wird gewöhnlich eine Säure, wie etwa Salzsäure, Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Essigsäure oder Ameisensäure, verwendet.

[0023] Als Beschichtungsverfahren wird gewöhnlich ein Tauchbeschichtungsverfahren, ein Rotationsbeschichtungsverfahren oder ein Sprühbeschichtungsverfahren verwendet. Die Dicke des Films auf dem Glassubstrat in getrocknetem Zustand wird so eingestellt, daß sie oberhalb von 0,03 µm und bevorzugt im Bereich von 0,05–0,5 µm liegt.

[0024] Das Erwärmen des beschichteten Glassubstrats wird bei einer Temperatur von nicht weniger als 100°C durchgeführt. Wenn die Temperatur unterhalb von 100°C liegt, ist die Dehydratisierung und Vernetzung unzureichend. Folglich wird die Haltbarkeit des Metalloxidfilms beeinträchtigt. Wenn ein Fluoralkylsilan verwendet wird, wird das mit dem Film überzogene Glassubstrat vorzugsweise auf eine Temperatur erwärmt, die nicht niedriger als 100°C ist und niedriger als die Zersetzungstemperatur des Fluoralkylsilans ist, und insbesondere auf eine Temperatur im Bereich von 300–420°C. Wenn ein Alkylsilan verwendet wird, wird das beschichtete Glassubstrat vorzugsweise auf eine Temperatur erwärmt, die nicht niedriger als 100°C und niedriger als der Siedepunkt des Alkylsilans ist, und insbesondere auf eine Temperatur im Bereich von 150–170°C.

## BEISPIEL 1

- [0025] Natronkalkglasplatten wurden als Glassubstrat verwendet. Die Glasplatten wurden 1 Tag in eine 5%ige Lösung eines handelsüblich erhältlichen Glassubstratdetergens eingetaucht. Dann wurden die Glasplatten zuerst mit Leitungswasser und dann mit reinem Wasser gewaschen. Anschließend wurden die Glasplatten mit Ethanol gewaschen, um sie zu trocknen.
- [0026] In diesem Beispiel wurden drei verschiedene Überzugslösungen A, B und C hergestellt, wodurch drei verschiedene Metalloxidfilme A, B und C, die auf den Glasplatten aufgebracht waren, gebildet wurden. Die Überzugslösung A wurde gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt:
- 10 Zuerst wurden 50 ml Tetraethoxysilan als Metallalkoxid mit 50 ml Ethanol vermischt. Dann wurden 4,3 ml Wasser und 5,7 ml 61%-ige Salpetersäurelösung zu der Lösung gegeben. Anschließend wurde die Lösung 2 Stunden in einem Wasserbad auf eine Temperatur von 80°C erwärmt, wodurch das Tetraethoxysilan hydrolysiert wurde, um ein Bindemittel zu bilden. Nach dem Abkühlen des Bindemittels wurden 0,63 g  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$  als Fluoralkylsilan zugesetzt, wodurch die Überzugslösung A gebildet wurde.
- 15 [0027] Die Überzugslösung B wurde gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt: Zunächst wurde ein Bindemittel auf die gleiche Weise wie für die Überzugslösung A hergestellt. Dann wurden 0,24 g  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$  als Fluoralkylsilan dem Bindemittel zugesetzt, wodurch die Überzugslösung B gebildet wurde.
- [0028] Die Überzugslösung C wurde gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt: Zunächst wurde ein Bindemittel auf die gleiche Weise wie für die Überzugslösung A hergestellt. Dann wurden 0,52 g
- 20  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$  als Fluoralkylsilan dem Bindemittel zugesetzt, wodurch die Überzugslösung C gebildet wurde.
- [0029] Die Mengen an Fluoralkylsilan und Wasser, bezogen auf das Alkoxid, und die Konzentration des Alkoxids in der Überzugslösung, ausgedrückt in Mol%, bezogen auf die Überzugslösungen A, B und C, sind jeweils in Tabelle 1 angegeben.
- 25 [0030] Die Glasplatten wurden jeweils mit den so hergestellten Überzugslösungen A, B und C unter Anwendung des folgenden Rotationsbeschichtungsverfahrens beschichtet.
- [0031] Zunächst wurde die Glasplatte auf eine rotierende Unterlage gebracht. Dann wurde jede Überzugslösung in einer Menge von 2–3 ml auf die Glasplatte getropft, während die Glasplatte bei 3000 U/min rotiert wurde. Die Rotation wurde 30 s nach dem Auftropfen beibehalten, wodurch ein Solfilm auf der Glasplatte durch Zentrifugalkraft gebildet wurde. Dann wurde der Film 30 Minuten lang bei Raumtemperatur getrocknet, wodurch ein Gelfilm gebildet wurde.
- 30 Dann wurde die filmüberzogene Glasplatte 30 Minuten lang in einem Ofen bei 380°C mit einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 8°C/min erwärmt, wodurch ein durchsichtiger Metalloxidfilm auf der Glasplatte gebildet wurde.

## BEISPIEL 2

- 35 [0032] Dieses Beispiel ist eine Abwandlung von Beispiel 1. Ein Alkylsilan wurde als wasserabweisendes Mittel anstelle des Fluoralkylsilans von Beispiel 1 verwendet.
- [0033] Natronkalkglasplatten wurden auf die gleiche Weise gewaschen und getrocknet, wie in Beispiel 1 beschrieben.
- [0034] In diesem Beispiel wurden drei verschiedene Überzugslösungen D, E und F hergestellt, wobei drei verschiedene Metalloxidfilme D, E und F gebildet wurden. Die Überzugslösung D wurde gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt:
- 40 Zunächst wurden 12,5 ml Tetraethoxysilan und 8 ml Hexylenglykol in 50 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wurde 1,5 Stunden in einem Wasserbad auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. Dann wurde die Temperatur auf 40°C gesenkt. Dann wurden 1 ml Wasser und 1,5 ml 61%-ige Salpetersäurelösung zu der Lösung gegeben, die Temperatur wurde dann auf 80°C erhöht und 1,5 Stunden lang gehalten, wodurch das Tetraethoxysilan hydrolysiert wurde, um ein Bindemittel zu bilden. Dann wurden 0,58 g  $\text{SiC}_9\text{H}_{22}\text{O}_3$  als Alkylsilan zu dem Bindemittel gegeben, wodurch die Überzugslösung D gebildet wurde.
- 45 [0035] Die Überzugslösung E wurde gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt: Ein Bindemittel wurde auf die gleiche Weise wie für die Überzugslösung D hergestellt. Dann wurden 1,0 g  $\text{SiC}_{21}\text{H}_{46}\text{O}_2$  als Alkylsilan zu dem Bindemittel gegeben, wodurch die Überzugslösung E gebildet wurde.
- [0036] Die Überzugslösung F wurde gemäß dem folgenden Verfahren hergestellt: Ein Bindemittel wurde auf die gleiche Weise wie für die Überzugslösung D hergestellt. Dann wurden 1,16 g  $\text{SiC}_{24}\text{H}_{52}\text{O}_3$  als Alkylsilan zu dem Bindemittel gegeben, wodurch die Überzugslösung F gebildet wurde.
- 50 [0037] Die Mengen an Alkylsilan und Wasser, bezogen auf das Alkoxid, und die Konzentration des Alkoxids in der Überzugslösung, ausgedrückt in Mol%, bezogen auf die Überzugslösungen D, E und F, sind jeweils in Tabelle 1 angegeben.
- 55 [0038] Die Glasplatten wurden jeweils mit den Überzugslösungen D, E und F unter Anwendung des Rotationsbeschichtungsverfahrens von Beispiel 1 beschichtet. Dann wurde die filmüberzogene Glasplatte 30 Minuten lang in einem Ofen bei einer Temperatur von 150°C mit einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 8°C/min erwärmt, wodurch ein durchsichtiger Metalloxidfilm auf der Glasplatte gebildet wurde.
- 60 [0039] Die folgenden Vergleichsbeispiele 1 bis 6 sind Abwandlungen von Beispiel 1.

## VERGLEICHBSBEISPIEL 1

- 65 [0040] Dieses Vergleichsbeispiel ist eine Abwandlung von Beispiel 1 bezüglich der Zusammensetzung der Überzugslösung, des Überzugsverfahrens und der Temperatur, auf die erwärmt wird. In diesem Vergleichsbeispiel wurden das Metallalkoxid, Wasser und der Katalysator weggelassen. In diesem Vergleichsbeispiel wurden drei verschiedene Überzugslösungen G, H und I hergestellt, wodurch drei verschiedene Filme G, H und I gebildet wurden.

[0041] Die Überzugslösung G, H oder I wurde hergestellt, indem 3 Gew-% des Fluoralkylsilans in der Überzugslösung A, B oder C von Beispiel 1 in Ethanol gelöst wurden.

[0042] Glasplatten, die auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt worden waren, wurden jeweils mit den Überzugslösungen G, H und I unter Anwendung des folgenden Tauchbeschichtungsverfahrens beschichtet.

[0043] Zunächst wurde die Glasplatte 30 Minuten lang in die Überzugslösung G, H oder I eingetaucht. Dann wurde die Glasplatte hochgezogen und 30 Minuten lang in einem Ofen bei einer Temperatur von 120°C erwärmt, wodurch ein Film auf der Glasplatte gebildet wurde.

#### VERGLEICHBSBEISPIEL 2

[0044] Dieses Vergleichsbeispiel ist eine Abwandlung von Beispiel 1 bezüglich der Konzentration des Fluoralkylsilans.

[0045] Zunächst wurden 4,43 g  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$  als Fluoralkylsilan einem Bindemittel zugesetzt, welches auf die gleiche Weise wie das von Beispiel 1 hergestellt worden war, wodurch eine Überzugslösung hergestellt wurde. Dann wurde die Glasplatte mit der Überzugslösung unter Anwendung des Rotationsbeschichtungsverfahrens von Beispiel 1 beschichtet. Die filmüberzogene Glasplatte wurde bei Raumtemperatur etwa 30 Minuten lang getrocknet. Unter diesen Bedingungen wurde ein weiß gefärbter Film erhalten.

#### VERGLEICHBSBEISPIEL 3

[0046] Das Verfahren zum Herstellen der Überzugslösung A von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß 2 ml Ethanol mit 50 ml Tetraethoxysilan vermischt wurden. Dann wurden das Rotationsbeschichtungs- und das Trocknungsverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Unter diesen Umständen wurde ein durchsichtiger Film auf der Glasplatte erhalten. Dann wurde die Glasplatte 30 Minuten lang bei 350°C mit einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 8°C/min erwärmt. Unter diesen Umständen blätterte der Film von der Glasplatte ab.

#### VERGLEICHBSBEISPIEL 4

[0047] Das Verfahren zum Herstellen der Überzugslösung A von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß 9,0 ml Wasser und 16,7 ml 61%-ige Salpetersäurelösung zu der Lösung aus 50 ml Tetraethoxysilan und 50 ml Ethanol gegeben wurden. Dann wurden das Rotationsbeschichtungs- und das Trocknungsverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Unter diesen Umständen wurde ein durchsichtiger Film auf der Glasplatte erhalten. Dann wurde das Erwärmungsverfahren von Vergleichsbeispiel 3 wiederholt. Unter diesen Umständen blätterte der Film von der Glasplatte ab.

#### VERGLEICHBSBEISPIEL 5

[0048] Das Verfahren zum Herstellen der Überzugslösung A von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß 0,25 g  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$  als Fluoralkylsilan zu dem Bindemittel gegeben wurden. Dann wurden das Rotationsbeschichtungs- und das Trocknungsverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Unter diesen Umständen wurde ein durchsichtiger Film auf der Glasplatte erhalten. Dann wurde das Erwärmungsverfahren von Vergleichsbeispiel 3 wiederholt, wobei ein Metalloxidfilm auf der Glasplatte gebildet wurde.

#### VERGLEICHBSBEISPIEL 6

[0049] Das Verfahren zum Herstellen der Überzugslösung A von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß nur die Salpetersäurelösung in einer Menge von 2,24 ml zu der Mischungslösung anstelle der Zugabe von Wasser und der Salpetersäurelösung zugegeben wurde. Dann wurden das Rotationsbeschichtungs- und das Trocknungsverfahren von Beispiel 1 wiederholt. Unter diesen Umständen wurde ein durchsichtiger Film auf der Glasplatte erhalten. Dann wurde das Erwärmungsverfahren von Vergleichsbeispiel 3 wiederholt. Unter diesen Umständen blätterte der Film von der Glasplatte ab.

[0050] Bezüglich der Überzugslösungen der Vergleichsbeispiele 2 bis 6 sind die Mengen des Fluoralkylsilans und Wassers, bezogen auf das Alkoxid, und die Konzentration des Alkoxids in jeder Überzugslösung, ausgedrückt in Mol%, jeweils in Tabelle 1 angegeben.

[0051] Jeder der Metalloxidfilme der Beispiele 1 und 2 und der Vergleichsbeispiele 1 und 5, in denen die durchsichtigen Filme, die auf den Glasplatten gebildet wurden, erhalten wurden, wurde 6 Monate einem Aussenwitterungstest unterworfen. Der Kontaktwinkel von Wassertropfen vor und nach dem Bewitterungstest wurde bestimmt, um die Witterungsbeständigkeit der wasserabweisenden Filme zu bewerten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Es wird deutlich, daß die Metalloxidfilme der Beispiele 1 und 2, im Vergleich mit denen der Vergleichsbeispiele 1 und 5, bezüglich der Witterungsbeständigkeit überlegen sind.

Tabelle 1

Überzugs- lösung	Fluoralkyl- silan	Alkyl- silan	H <sub>2</sub> O	Alkoxid
	Alkoxid (Mol%)	Alkoxid (Mol%)	Alkoxid (Mol%)	Überzugs- lösung (Mol%)
Bsp. 1 (A)	0,50	-	184	2,0
Bsp. 1 (B)	0,50	-	184	2,0
Bsp. 1 (C)	0,50	-	184	2,0
Bsp. 2 (D)	-	5,0	180	0,75
Bsp. 2 (E)	-	5,0	180	0,75
Bsp. 2 (F)	-	5,0	180	0,75
Vgl. Bsp. 2	3,50	-	184	1,95
Vgl. Bsp. 3	0,50	-	184	3,5
Vgl. Bsp. 4	0,50	-	450	1,75
Vgl. Bsp. 5	0,20	-	184	2,0
Vgl. Bsp. 6	0,50	-	30	2,2

Tabelle 2

	Kontaktwinkel (°)	
	vor dem Test	nach dem Test
Bsp. 1 (A)	110	108
Bsp. 1 (B)	110	103
Bsp. 1 (C)	110	107
Bsp. 2 (D)	103	100
Bsp. 2 (E)	103	102
Bsp. 2 (F)	103	103
Vgl. Bsp. 1 (G)	110	40
Vgl. Bsp. 1 (I)	110	39
Vgl. Bsp. 5	60	36

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Bilden eines wasserabweisenden Metalloxidfilms auf einem Glassubstrat, bei dem zunächst eine Lösung durch Mischen von mindestens einem Alkoxid oder Acetylacetonat eines Metalls, ausgewählt aus Si, Ti, Al, Zr, W, Ce, Sn und Y, als

Metalloxidvorläuferverbindung mit  
einem organischen Lösungsmittel  
hergestellt wird,

diese Lösung mit 50 bis 400 Mol% Wasser, bezogen auf die Metalloxidvorläuferverbindung, einer hydrolytischen Polykondensation unterworfen wird, wobei ein zugesetzter Katalysator aus anorganischen oder organischen Säuren dazu dient, die Geschwindigkeit der Hydrolyse und Polykondensation der mindestens einen Metalloxidvorläuferverbindung zu erhöhen, **dadurch gekennzeichnet**, daß zu dem erhaltenen Sol

eine Fluoralkylsilanverbindung in einer Menge von mehr als 0,30 Mol% und weniger als 3,0 Mol% der mindestens einen Metalloxidvorläuferverbindung oder

eine Alkylsilanverbindung in einer Menge von mehr als 4,0 Mol% und weniger als 20 Mol% der mindestens einen Metalloxidvorläuferverbindung zugegeben wird,

wobei die Konzentration der mindestens einen Metalloxidvorläuferverbindung in dem aufzubringenden Sol zwischen 0,005 und 3,0 Mol% eingestellt wird,

das Sol auf ein Glassubstrat aufgebracht wird,

aus dem Solfilm durch Trocknen ein Gelfilm gebildet wird, und

aus dem Gelfilm durch Erwärmen auf eine Temperatur von mindestens 100°C ein wasserabweisender Metalloxidfilm gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Siliciumalkoxid als Metallalkoxid ausgewählt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylgruppe der Metallalkoxide aus den Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Propyl- und Butylgruppen ausgewählt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Salzsäure, Flußsäure, Salpetersäure, Essigsäure oder Ameisensäure verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Salpetersäure eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Einstellen der Geschwindigkeit der Hydrolyse der mindestens einen Metallalkoxidvorläuferverbindung der ersten Lösung ein Ligand zugegeben wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ligand ein Diketon, ein Alkoholether oder ein Glykol ausgewählt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Glykol ein Hexylenglykol, 2,3-Butandiol, 1,2-Propanediol oder 2-Methyl-1,2-propanediol ausgewählt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluoralkylsilan aus  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2$  und  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$  ausgewählt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylsilan aus  $\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{Cl}$ ,  $\text{SiC}_3\text{H}_8\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiC}_4\text{H}_9\text{Cl}_3$ ,  $\text{SiC}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiC}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiC}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ,  $\text{SiC}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ,  $\text{SiC}_9\text{H}_{22}\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}_7\text{H}_{18}\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}_4\text{H}_{12}\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}$ ,  $\text{SiC}_7\text{H}_8\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiC}_{20}\text{H}_{43}\text{Cl}$ ,  $\text{SiC}_{19}\text{H}_{40}\text{Cl}$ ,  $\text{SiC}_{21}\text{H}_{46}\text{O}_2$ ,  $\text{SiC}_{18}\text{H}_{37}\text{Cl}_3$ ,  $\text{SiC}_{24}\text{H}_{52}\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}_{21}\text{H}_{46}\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_3$ ,  $\text{SiC}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}$  und  $\text{SiC}_9\text{H}_{21}\text{Cl}$  ausgewählt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel aus niederen Alkoholen und aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgewählt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Ethanol als organisches Lösungsmittel verwendet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mit dem Fluoralkylsilan hergestellte Gelfilm auf eine Temperatur von 300 bis 420°C erwärmt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mit dem Alkylsilan hergestellte Gelfilm auf eine Temperatur von 150 bis 170°C erwärmt wird.

- Leerseite -